

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 39419

Kl. 12 o, 23/03

J. R. Geigy A. G.

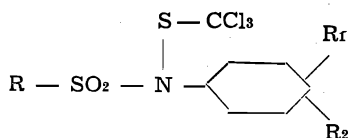
Bazyleja, Szwajcaria

Sposób wytwarzania pochodnych kwasu trójchlorometanosulfenowego oraz środek grzybobójczy, zawierający te pochodne

Patent trwa od dnia 30 października 1953 r.

Pierwszeństwo: 31 października 1952 r. dla zastrz. 2 i 4;
7 października 1953 r. dla zastrz. 1 i 3
(Szwajcaria)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych pochodnych kwasu trójchlorometanosulfenowego, oraz środka grzybobójczego, zawierającego te pochodne. W patencie Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2553775 zastrzeżono amidy kwasu trójchlorometanosulfenowego, których grupa amidowa podstawiona jest resztą acylową, przy czym jako związki zawierające resztę sulfonową jako podstawnik acylowy grupy amidowej wymieniono anilid benzenosulfono-N-trójchlorometanosulfenylowy i N-butyloamid benzenosulfono - N - trójchlorometanosulfenylowy. Amidy trójchlorometano-sulfenowe acylowane alifatycznymi kwasami sulfonowymi nieznane są dotychczas. Obecnie stwierdzono, że związki takie o wzorze ogólnym,



w którym R oznacza resztę alkilową, alkenylową, chloroalkilową lub bromoalkilową o małym ciężarze cząsteczkowym,

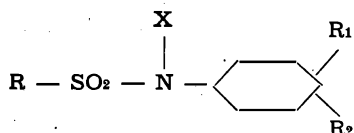
R_1 — wodór, atom chloru lub grupę metylową, grupę metoksy lub nitrową, a

R_2 — wodór, atom chloru lub grupę metylową,

wykazują silne działanie grzybobójcze oraz częściowo działanie bakteriobójcze, które przewyższa działanie obydwóch powyżej wspomnianych amidów benzenosulfono-N-trójchlorometanosulfenylowych. Nadają się one zwłaszcza

doskonale do zwalczania grzybków pasożytów roślin. Stężenie potrzebne do osiągnięcia działania grzybobójczego w żadnym przypadku nie szkodzi roślinom użytkowym.

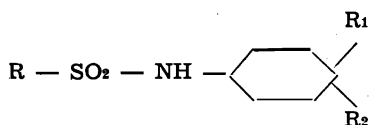
Te nowe związki można otrzymać z dobrą wydajnością poddając reakcji amidy kwasu sulfonowego lub ich sole o wzorze ogólnym



w którym X oznacza wodór lub inny jedno-wartościowy kation, a R, R₁ i R₂ — posiadają znaczenie podane uprzednio, z chlorkiem trój-chlorometanosulfenylowym (merkaptan per-chlorometylowy).

Przytoczoną powyżej reakcję można przeprowa-dzić w wodzie lub w obojętnych, organicznych rozpuszczalnikach. O ile nie stosuje się jako materiału wyjściowego soli amidu kwasu sulfonowego można reakcję ewentualnie przyspieszyć przez dodanie środków wiążących kwasy, w wodzie np. za pomocą ługu sodowego, w rozpuszczalnikach organicznych także za pomocą węglanu sodowego lub potasowego albo octanu sodowego lub potasowego albo za pomocą trzeciorzędowych organicznych zasad.

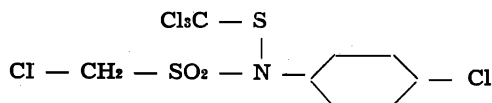
Jako amidy kwasu sulfonowego o wzorze ogólnym



można przytoczyć N-metanosulfonylowe, N-eta-nosulfonylowe, N-propanosulfonylowe, N-izopro-panosulfonylowe, N-butanosulfonylowe, N-ety-lenosulfonylowe, N-chlorometanosulfonylowe, N-bromometanosulfonylowe, N-α-chloroetano-sulfonylowe, N-α-chloropropanosulfonylowe i N-α-chlorobutanosulfonylowe, pochodne ani-liny, 2-, 3- i 4-chloroaniliny, 2,4-, 2,5-, 3,4- i 3,5-dwuchloroaniliny, o-, m- i p-toluidyny, 2,4-, 2,5- i 3,4-dwumetyloaniliny, 2-metylo-4-chloro-, 2-metylo-5-chloro-, 3-metylo-4-chloro-, 4-mety-lo-2-chloro- i 4-metylo-3-chloroaniliny, o-, m- i p-nitroaniliny, 2-chloro-4-nitroaniliny i o-, m- i p-anizydy, które łatwo otrzymać traktując aminę odpowiednim alifatycznym sulfochlor-kiem na przykład w pirydynie lub w obojętnym rozpuszczalniku w obecności trzeciorzędowej zasady.

Te nowe amidy N-trójchloro-metanosulfeny-lowie alifatycznych kwasów sulfonowych są przeważnie substancjami krystalicznymi, czasami jednakże posiadają konsystencję w rodzaju miodu. Przytoczone poniżej przykłady mają na celu wyjaśnienie ich otrzymywania. Części w przy-kładach oznaczają części wagowe i mają się tak do części objętościowych jak g do cm³. Tem-peratura podana jest w stopniach Celsjusza.

Przykład I.



18,6 części merkaptanu perchlorometylowego wkrapla się mieszając, w temperaturze około 10°, do 24,0 części 4-chloroanilidu kwasu chlorometa-nosulfonowego w 100 częściach objętościowych normalnego roztworu ługu sodowego. Następnie miesza się jeszcze w ciągu kilku godzin w tem-peraturze pokojowej. Utworzony 4-chloroanilid chlorometanosulfono-N-trójchlorometanosulfeny-łowy odsadza się i dobrze przemycza wodą. Bezbarwny produkt przekrystalizowany z me-teanolu topi się w temperaturze 113—114°.

W podobny sposób otrzymuje się na przy-kład:

Anilid chlorometanosulfono-N-trójchloro-metanosulfenylowy o temperaturze topnienia 113—114°,

3,4-dwuchloroanilid chlorometanosulfono-N-trójchlorometanosulfenylowy o temperaturze topnienia 123—124°,

p-toluidyd chlorometanosulfono-N-trójchloro-metanosulfenylowy o temperaturze topnienia 89—90°,

2-chloroanilid chlorometanosulfono-N-trój-chlorometanosulfenylowy o temperaturze top-nienia 100—101°,

3-chloroanilid chlorometanosulfono-N-trój-chlorometanosulfenylowy o temperaturze topnie-nia 87—88°,

2,3-dwuchloroanilid chlorometanosulfono-N-trójchlorometanosulfenylowy o temperaturze topnienia 116—117°,

2,4-dwuchloroanilid chlorometanosulfono-N-trójchlorometanosulfenylowy,

3,5-dwuchloroanilid chlorometanosulfono-N-trójchlorometanosulfenylowy o temperaturze topnienia 141—142°,

o-toluidyd chlorometanosulfono-N-trójkloro-
metanosulfenylowy o temperaturze topnienia
101—102°,

2,4-dwumetyloanilid chlorometanosulfono-N-
trójklorometanosulfenylowy,

2,5-dwumetyloanilid chlorometanosulfono-N-
trójklorometanosulfenylowy o temperaturze
topnienia 128—129°,

3,4-dwumetyloanilid chlorometanosulfono-N-
trójklorometanosulfenylowy o temperaturze
topnienia 114—115°,

2-chloro-4-metyloanilid chlorometanosulfono-
N-trójklorometanosulfenylowy o temperaturze
topnienia 104—105°,

3-chloro-4-metyloanilid chlorometanosulfono-
N-trójklorometanosulfenylowy o temperaturze
topnienia 111—112°,

2-metylo-3-chloroanilid chlorometanosulfono-
N-trójklorometanosulfenylowy o temperaturze
topnienia 92—93°,

3-metylo-4-chloroanilid chlorometanosulfono-
N-trójklorometanosulfenylowy o temperaturze
topnienia 123—124°,

p-anizydyd chlorometanosulfono-N-trójkloro-
metanosulfenylowy o temperaturze topnienia
135—137°,

m-nitroanilid chlorometanosulfono-N-trójk-
chlorometanosulfenylowy o temperaturze topnie-
nia 89—90°,

p-nitroanilid chlorometanosulfono-N-trójk-
chlorometanosulfenylowy o temperaturze topnie-
nia 63—64°,

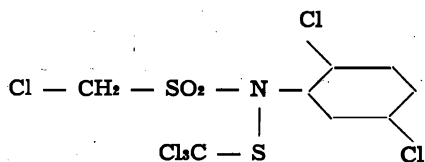
2-chloro-4-nitroanilid chlorometanosulfono-N-
trójklorometanosulfenylowy,

anilid α -chloroetanosulfono-N-trójkloromet-
anosulfenylowy,

2-chloroanilid α -chloroetanosulfono-N-trójk-
chlorometanosulfenylowy i

2,4-dwuchloroanilid α -chloroetanosulfono-N-
trójklorometanosulfenylowy.

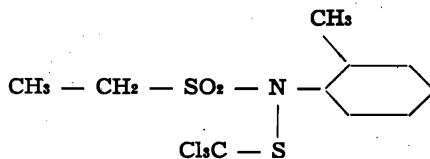
Przykład II.



Do mieszaniny składającej się z 7 części 2,5-
dwuchloroanilidu kwasu chlorometanosulfono-
wego w 50 częściach acetonu i 7 części octanu
sodowego w 10 częściach objętościowych wody,
wkrapla się dobrze mieszając, w temperaturze
10—15° 5 części merkaptanu perchlorometylo-

wego. Następnie mieszaninę miesza się w ciągu
dalszych 4 godzin w temperaturze pokojowej
i zadaje wodą. Wydzielający się olej wyciąga
się eterem, roztwór eterowy przemywa kilka-
krotnie wodą i suszy nad węglanem potasowym.
Po oddestylowaniu eteru pozostaje 2,5-dwu-
chloroanilid chlorometanosulfono-N-trójkloro-
metanosulfenylowy, który po jednorazowym
przekryształizowaniu z metanolu posiada tem-
peraturę topnienia 117—118°.

Przykład III



19,9 części o-toluidydu kwasu etanosulfono-
wego rozpuszcza się w 200 częściach objętościo-
wych 0,5n ługu sodowego i dobrze mieszając
wkrapla doń, w temperaturze około 10°, 18,6
części merkaptanu perchlorometylowego. Miesza
się w ciągu dalszych kilku godzin w tempera-
turze pokojowej a następnie zadaje mieszaninę
reakcyjną, posiadającą w danej chwili odczyn
kwaśny ługiem sodowym aż do wystąpienia od-
czynu alkalicznego przy próbie na fenoloftha-
leinę. Następnie odsąca się osad i przemywa go
dobrze wodą. Tak otrzymany o-toluidyd etano-
sulfono-N-trójklorometanosulfenylowy prze-
kryształizowany z cykloheksanu topi się w tem-
peraturze 79—80°.

W podobny sposób można otrzymać na przy-
kład:

anilid metanosulfono-N-trójklorometanosul-
fenylowy o temperaturze topnienia 116—117°,

2-chloroanilid metanosulfono-N-trójkloro-
metanosulfenylowy o temperaturze topnienia
129—130°,

4-chloroanilid metanosulfono-N-trójkloro-
metanosulfenylowy o temperaturze topnienia
114—115°,

4-chloroanilid etanosulfono-N-trójkloromet-
anosulfenylowy o temperaturze topnienia 107—
108°,

4-chloroanilid izopropanosulfono-N-trójkloro-
metanosulfenylowy o temperaturze topnienia
75—76°,

anilid butanosulfono-N-trójklorometanosul-
fenylowy o temperaturze topnienia 63—64°,

anilid etylenosulfono-N-trójklorometanosul-
fenylowy o temperaturze topnienia 81—82°,

4-chloroanilid etylenosulfono - N - trójkloro-
metanosulfenylowy o temperaturze topnienia
78—79°.

Wybitnie skuteczne grzybobójcze działanie
nowych związków otrzymywanych według wynalazku, obrazują wyniki prób, zebrane w po-
niżej podanej tabeli.

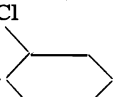
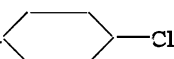
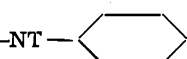
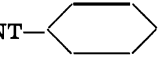
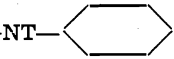
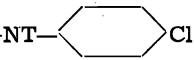
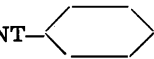
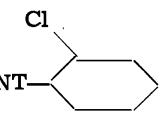
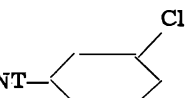
Podane w tabeli stężenia są stężeniami
poszczególnych roztworów acetonowych bada-
nych związków, które po równomiernym roz-
prowadzaniu ich w ilości 1 cm³ na 4 obiektach

i po ulotnieniu rozpuszczalnika dają osad, który
jest w stanie przeszkodzić kiełkowaniu w wil-
gotnym powietrzu co najmniej 9/10 umieszczo-
nych na nich zarodników danych grzybów.

Osad zawiera np. przy stężeniu roztworu
1%—0,13 mg substancji na 1 cm².

W doświadczeniach w polu zwłaszcza dobre
wyniki dały związki Nr 3, 4-chloroanilid meta-
nosulfono - N - trójklorometanosulfenylowy i
związek Nr 8, anilid chlorometanosulfono-N-
trójklorometanosulfenylowy.

Tabela

Nr	Związek (T = —S—CCl ₃)	Niezbędne stężenie w % potrzebne do unie- możliwienia kiełkowania zarodników						
		Alternaria Rosae	Alternaria tenuis	Botrytis cinerea	Coniothyrium diploidiella	Fusarium cul- morium	Macrosporium spec.	Penicillium cru- staceum
1	CH ₃ —SO ₂ —NT— 	0,1	0,01	0,01	—	1	1	0,01
2	CH ₃ —SO ₂ —NT— 	0,1	0,1	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1
3	CH ₃ —SO ₂ —NT— 	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
4	 CH—SO ₂ —NT— 	0,1	0,1	0,01	0,01	0,01	0,1	0,01
5	n—C ₄ H ₉ —SO ₂ —NT— 	1	0,1	0,1	1	0,1	1	0,1
6	CH ₂ =CH—SO ₂ —NT— 	1	1	0,1	0,01	0,1	1	1
7	CH ₂ =CH—SO ₂ —NT— 	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	1	0,1
8	Cl—CH ₂ —SO ₂ —NT— 	1	0,1	0,01	—	0,01	1	1
9	Cl—CH ₂ —SO ₂ —NT— 	0,01	0,1	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
10	Cl—CH ₂ —SO ₂ —NT— 	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01	1	0,1

Nr	Związek (T = —S—CCl ₃)	Niezbędne stężenie w % potrzebne do unie- możliwienia kiełkowania zarodników						
		Alternaria Rosae	Alternaria tenuis	Botrytis cinerea	Coniothyrium diplodiella	Fusarium cul- morum	Macrosporium spec.	Penicillium cru- staceum
11	<chem>Cl-CH2-SO2-NT-C1=CC=CC=C1Cl</chem>	0,01	0,01	0,1	0,1	0,01	0,1	0,01
12	<chem>Cl-CH2-SO2-NT-C1=CC(Cl)=CC(Cl)=C1</chem>	0,1	1	1	0,01	0,01	1	1
13	<chem>Cl-CH2-SO2-NT-C1=CC(Cl)=CC(Cl)=C1</chem>	1	0,1	0,1	0,1	> 1	> 1	0,1
14	<chem>Cl-CH2-SO2-NT-C1=CC(C)=CC=C1</chem>	0,1	0,1	0,1	0,01	0,01	1	1
15	<chem>Cl-CH2-SO2-NT-C1=CC(C)=CC=C1</chem>	1	0,1	0,1	0,01	0,01	1	0,1
16	<chem>Cl-CH2-SO2-NT-C1=CC(Cl)=CC=C1</chem>	1	1	1	0,01	—	1	1
17	<chem>Cl-CH2-SO2-NT-C1=CC([N+](=O)[O-])=CC=C1</chem>	0,1	0,1	0,01	0,01	0,01	0,1	0,01
18	<chem>Cl-CH2-SO2-NT-C1=CC=C(C)CC1</chem>	1	1	0,01	1	0,01	1	0,1
19	<chem>Cl-CH(CH3)-SO2-NT-C1=CC(Cl)=CC=C1</chem>	1	1	0,01	0,01	0,01	1	1
20	<chem>Cl-CH(CH3)-SO2-NT-C1=CC(Cl)=CC(Cl)=C1</chem>	1	1	0,01	0,1	0,01	1	1

Nowe pochodne amidów kwasu sulfenowego można stosować jako takie lub w połączeniu z odpowiednimi nośnikami i środkami rozcieńczającymi, jak na przykład z substancjami działającymi również grzybobójczo i owadobójczo, w celu ochrony roślin i ich części przed opanowaniem przez szkodliwe grzybki. Nadają się one również do traktowania materiałów organicznych jak np. drewna, tkanin, futer i skór.

Na przykład można łączyć czynne substancje ze stałymi sproszkowanymi nośnikami np. z talkiem, kaolinem, bołusem, bentonitem, kredą, zmielonym wapniakiem, i z otrzymanych środków grzybobójczych pod postacią proszku w razie potrzeby wytwarzać zawiesinę w wodzie, dodając środków zwilżających i rozpraszających. Dalej można te czynne substancje również za pomocą odpowiednich emulgatorów rozproszyć w wodzie lub rozpuścić w organicznych rozpuszczalnikach np. w węglowodorach chlorowanych, np. w trójchloroetylenie lub w średnich frakcjach ropy naftowej, ewentualnie z dodatkiem pomocniczego rozpuszczalnika jak aceton lub wyższe ketony. Substancje czynne można stosować również w postaci aerosoli, dymów lub par zwłaszcza np. w magazynach i szklarniach.

Przykład IV. 2—5 części środka czynnego, np. anilidu chlorometanosulfono-N-trójchlorometanosulfenylowego miesza się z 98—95 częściami talku. Otrzymany środek w postaci pyłu można zastosować np. do zdezynfekowania zasianych grząd i również do opylania roślin lub części roślin jak cebulek i bulw.

Zwiększając ilość substancji czynnej do 15 części i dodając trochę substancji posiadającej zdolność przywierania, otrzymuje się silny środek grzybobójczy a równocześnie środek do suchej zaprawy ziarna siewnego nie niszczący zdolności kiełkowania i nie trujący.

Przykład V. Mieląc razem 10 części czynnego środka np. 2,5-dwuchloroanilidu chlorometanosulfono-N-trójchlorometanosulfenylowego, z 82 częściami kaolinu lub kredy i mieszając z 8 częściami środka zwilżającego lub rozpraszającego, np. z 8 częściami ługów posulfitych otrzymuje się koncentrat, który po zmieszaniu z wodą stanowi bardzo dobry grzybobójczy środek do spryskiwania części roślin znajdujących się nad ziemią.

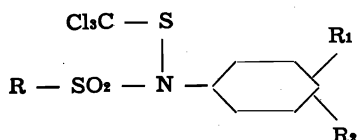
Przykład VI. Miesza się 20 części 4-chloroanilidu chlorometanosulfono-N-trójchlorometanosulfenylowego, 40 części ksylenu i 30 części

etylenotlenkowych produktów kondensacji alkilofenoli i otrzymuje koncentrat, który można zastosować do sporządzania emulsji do ochrony roślin.

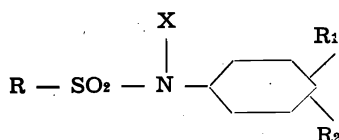
Do otrzymywania emulsji o zmniejszonej zdolności zwilżania wytwarza się koncentrat przez zmieszanie 25 części 4-chloroanilidu chlorometanosulfono-N-trójchlorometanosulfenylowego, 67 części ksylenu i 8 części tlenku polietylenowego zestryfikowanego kwasem oleju rycynowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pochodnych kwasu trójchlorometanosulfenowego, znamienny tym, że w celu otrzymania związków o wzorze ogólnym:

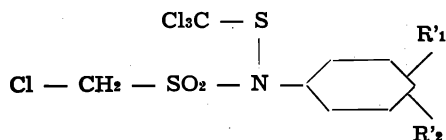


w którym R — oznacza alkilową, alkenylową, chloroalkilową lub bromoalkilową o małym ciężarze cząsteczkowym, R_1 — wodór, chlor lub grupę metylową, metoksy lub nitrową, a R_2 — wodór, chlor lub grupę metylową poddaje się reakcji chlorek trójchlorometanosulfenylowy z amidami kwasu sulfonowego lub ich solami o wzorze ogólnym



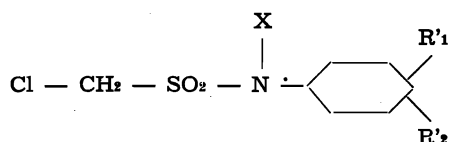
w którym X oznacza wodór lub inny jednowartościowy kation, a R , R_1 i R_2 mają znaczenie jak powyżej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu otrzymania związków o wzorze ogólnym:



w którym R'_1 i R'_2 oznaczają wodór, chlor lub grupę metylową, poddaje się reakcji

chlorek tróchlorometanosulfenylowy z amidami kwasu sulfonowego lub ich solami o wzorze ogólnym:



w którym X — oznacza wodór lub inny jedno-wartościowy kation, a R'₁ i R'₂ mają zna-czenie jak powyżej.

3. Środek grzybobójczy, znamienny tym, że zawiera pochodne kwasu tróchlorometano-

sulfenowego o wzorze podanym w zastrz. 1, w postaci bardzo rozdrobnionej, ewentualnie w połączeniu z odpowiednimi nośnikami.

4. Środek grzybobójczy według zastrz. 3, zna-mienny tym, że zawiera pochodne kwasu tróchlorometanosulfenowego o wzorze poda-nym w zastrz. 2, w postaci bardzo rozdrob-nionej, ewentualnie w połączeniu z odpo-wiednimi nośnikami.

J. R. Geigy A. G.

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych